

SILICON MATERIAL HAVING CLATHRATE CRYSTAL STRUCTURE AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP2000256093

Publication date: 2000-09-19

Inventor: MUNETO SHINJI; MORIGUCHI KOJI; YONEMURA
MITSUHARU; SAWAZAKI TATSUO; SHIBAGAKI
SHIGEKI; SHIRAKAWA YOSHINORI; IKEDA NAOKI

Applicant: SUMITOMO METAL IND

Classification:

- **international:** **C01B33/02; C23C14/14; C23C14/46; C30B29/06;**
C23C14/14; C01B33/00; C23C14/14; C23C14/46;
C30B29/06; C23C14/14; (IPC1-7): C30B29/06;
C01B33/02; C23C14/14; C23C14/46; C30B29/06

- **european:**

Application number: JP19990063851 19990310

Priority number(s): JP19990063851 19990310

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000256093

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a clathrate crystal consisting of only silicon atoms without containing other elements and to provide a method for its production. **SOLUTION:** This silicon material having a composite crystal structure consists of a mixture of Si46 single crystal lattices as inclusion lattices of silicon atoms and Si136 single crystal lattices as clathrate lattices. The silicon material is produced by forming an amorphous silicon layer on a silicon clathrate compd. crystal and heating to epitaxially grow the layer. Or, the silicon material is produced by forming amorphous silicon by ion beam sputtering at <=450 deg.C on a compd. clathrate crystal expressed by BaxRySi46-y (wherein x is 1 to 8, y is 1 to 6, and R is Ag or Au) and heating the amorphous silicon in vacuum or inert atmosphere at a temp. over 450 deg.C and <=1300 deg.C to epitaxially grow.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-256093

(P 2000-256093 A)

(43) 公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51) Int. C l. ⁷	識別記号	F I	テマコト [*] (参考)
C 3 0 B	29/06	C 3 0 B	A 4G072
	5 0 4		K 4G077
C 0 1 B	33/02	C 0 1 B	D 4K029
C 2 3 C	14/14	C 2 3 C	A
	14/46		Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-63851

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(22) 出願日 平成11年3月10日(1999.3.10)

(72) 発明者 宗藤 伸治

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72) 発明者 森口 晃治

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(74) 代理人 100083585

弁理士 穂上 照忠 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クラスレート結晶構造シリコン材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 他の元素を含まないシリコン原子のみからなる
クラスレート結晶とその製造方法の提供
【解決手段】 (1) シリコン原子の包接格子である Si₄₆
の単位結晶格子と、同じく包接格子である Si₁₃₆の単
位結晶格子とが混在したシリコン原子のみからなる複合
結晶構造のシリコン材料。 (2) シリコンのクラスレート
化合物結晶の上にアモルファスシリコン層を形成させ、
これを加熱してエピタキシャル成長させる上記(1)のシ
リコン材料の製造方法。 (3) Ba_xR_ySi_{46-y} (ここ
で、x=1~8、y=1~6、RはAgまたはAu) の化合
物クラスレート結晶の上に、450℃以下の温度にてイオ
ンビームスパッタリング法でアモルファスシリコンを成
膜した後、真空中または不活性雰囲気中にて、450℃超130
0℃以下の温度に加熱してエピタキシャル成長させる上
記(2)のシリコン材料の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコン原子の包接格子であるSi₂₀とSi₂₄とで構成されるSi₄₆の単位結晶格子と、同じく包接格子であるSi₂₀とSi₂₈とで構成されるSi₁₃₆の単位結晶格子とが混在した複合結晶構造のシリコン材料。

【請求項2】シリコンのクラスレート結晶の上にアモルファスシリコンを形成させ、これを加熱してエピタキシャル成長させることを特徴とする請求項1に記載の複合結晶構造のシリコン材料の製造方法。

【請求項3】Ba_xR_ySi_{46-y}(ここで、x=1~8、y=1~6、RはAgまたはAu)のクラスレート化合物結晶、またはシリコン原子のみからなるクラスレート結晶の上に、450℃以下の温度にてイオンビームスパッタリング法でアモルファスシリコンを成膜した後、真空中または不活性雰囲気中にて、500~1200℃の温度に加熱してエピタキシャル成長させることを特徴とする請求項2に記載の複合結晶構造のシリコン材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子回路や集積回路など半導体素子が形成される素材などに用いられるシリコン材料に関する。

【0002】

【従来の技術】現在種々の半導体素子は、ゲルマニウム、シリコン、ガリウム砒素などの材料を用いて作られる。これらのうち特にシリコンの単結晶は、安定性、均一性にすぐれ、動作温度範囲が広く、電気特性が良好で、価格も許容範囲にあるといった点から、もっとも大量に作られ使用されており、また技術的にも十分に検討された材料でもある。しかしながら通常のシリコン単結晶の半導体としてのバンドギャップは約1.1eVであり、このバンドギャップの値によって規制されるため、用途によっては適用に限界がある。たとえば、信号の高速化高密度化に対応して、発光素子、半導体レーザなどの需要が増していくと予想されるが、これらの光デバイスに対しシリコン結晶のバンドギャップでは低くて適用が困難である。

【0003】通常のシリコン単結晶あるいは多結晶はダイヤモンド型結晶構造であり、バンドギャップの値はこの結晶構造に由来している。結晶構造を変えればバンドギャップの値も変わるが、現在知られているダイヤモンド型以外のシリコンの結晶構造としては、アモルファスとクラスレートがある。アモルファスシリコンは、比較的低温のスパッタリングなどで製造可能であるが、加熱に対しきわめて不安定であり、従来のシリコン単結晶などで培われてきたデバイス製造技術を適用することはできない。

【0004】クラスレート化合物とは、一般には包接化合物といわれるもので、2種の分子が適当な条件下でと

もに結晶化して、一方の分子が立体的網状構造を構成し、もう一方の分子がその網目の空間に入り込んだ形となるものである。立体的網状構造を包接格子というが、包接格子を作る分子と中に入る分子との間には、強い分子間力は作用せず、単に空間の大きさと中に入る分子の大きさとが適當であるかどうかが、生成の重要な条件になるとされている。このため、二つの分子の間には一定の比率が示されないこともある。

【0005】シリコンクラスレート化合物として、アルカリ金属原子が中に入り込んだ、包接格子からなる結晶構造のものが存在することは、以前から知られていた。ところが最近、Ba₆Na₂Si₄₆で表される組成のシリコンクラストレート化合物に超電導現象のあることが見出され(H. Kawaji、他: PHYSICAL REVIEW LETTER, 74(1995), p. 1427)、にわかに注目されるようになった。さらにこの場合、第一原理計算により推定された結果では、包接格子からなるシリコンの結晶が製造されたとしたら、そのバンドギャップがダイヤモンド型結晶構造のシリコンに対し約0.7eVも高いことがわかつてき。その上、この包接格子のシリコン結晶は、エネルギー的にダイヤモンド型の結晶と同程度の安定性を有していることも推定された。

【0006】このシリコンクラスレート化合物結晶には二つの結晶構造がある。一つは、すべてがSi原子の5員環の面からなる12面体のSi₂₀包接格子と、5員環の面が12ヶと6員環の面が2ヶからなる14面体のSi₂₄包接格子とが面を共有して連結した、Si₄₆が一つの単位格子を構成する。もう一つは、Si₂₀包接格子と、12ヶの五員環と4ヶの六員環とからなる16面体のSi₂₈包接格子とが面を共有して連結した、Si₁₃₆が一つの単位格子を構成するものである。図1に包接原子を含まないSi₄₆の結晶構造の一部を、図2にSi₁₃₆の結晶構造の一部をそれぞれ示す。

【0007】包接格子の中にNa、K、Rbなどアルカリ金属原子を内包するシリコンクラスレート化合物結晶は、たとえばNa₈Si₄₆またはNa_xSi₁₃₆(1.5 < x < 24)のような形で表される結晶の場合、NaとSiとを混合し加熱してNaSiを作製し、これを真空または不活性雰囲気の減圧下で加熱して、Naを除去していくことによって得られる。これに対し、アルカリ金属以外の原子を内包させることが試みられ、前述のBa₆Na₂Si₄₆が合成された(S. Yamanaka、他: FULLERENE SCIENCE & TECHNOLOGY, 3(1995), 21)。この場合、NaSiとBaSi₂とを、それぞれの原料を混合し加熱溶融して合成後、所要量配合し加熱して固溶体とし、これを500℃にて真空加熱してNaを排除して作製される。

【0008】また特開平9-183607号公報には、同様な製造方法によるシリコンクラスレート化合物結晶の発明が開示されている。これは、NaやKの他にLiまでも含めたアルカリ金属元素をAとし、Baに加えてSrやC

aも含めたアルカリ土類金属元素をAeとして表したとき、 A_2AeSi_4 の組成の固溶体を前駆体として製造し、これを減圧下で加熱してアルカリ金属を除去することにより、 $A_xAe_6Si_{46}$ (ただし $0 \leq x \leq 2$)のクラスレート化合物結晶を得るというものである。この特開平9-183607号公報には、得られたクラスレート化合物結晶の電気伝導性が示され、組成により超電導体、半導体、または金属の性質を示すとしている。半導体の特性を示す場合、バンドギャップは0.2eVと比較的小さく、包接格子からなるシリコンの結晶で期待される高いバンドギャップは得られていない。これは、アルカリ金属の固溶体を素材とし、そこからアルカリ金属を除去するという製造法から、必然的にアルカリ金属がドープされた状態となっているためと考えられる。

【0009】最近、このようなアルカリ金属を含む固溶体を前駆体とするのではなく、イオン半径がNaとほぼ同等のAgを用い、レーザーアブレーション法により $Ba_8Ag_ySi_{46-y}$ なる組成のシリコンのクラストレート化合物結晶の薄膜が作製されている(山中:「量子効果等の物理現象」第2回シンポジウム予稿集(1998年12月21~22日)、p.83)。得られた薄膜は、極低温域にて超電導性を示すが、常温では通常のシリコン金属と同様な電気特性を示すものであり、AgやBaなど金属元素をその包接格子に内包している。

【0010】このように、シリコンのクラスレート結晶は、これまでのダイヤモンド型結晶構造のシリコン単結晶とは異なった特性を持つ半導体素材として期待されるが、現在のところ、包接格子に他の元素を含んでいないシリコンのみのクラスレート結晶は製造されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】半導体素材としての通常のシリコン結晶は、バンドギャップの値が約1.1eVであるが、ダイヤモンド型結晶構造をクラスレート結晶構造に変えることにより、そのバンドギャップを大きくでき、光デバイス等への適用が容易となる。しかしこれまでに作られたシリコンクラスレート化合物結晶は、通常のシリコン結晶よりもバンドギャップが小さいものしか得られていない。これはクラスレートの包接格子の中にアルカリ金属元素を含むためである。本発明の目的は、他の元素を含まないシリコン原子のみからなるクラスレート結晶と、その製造方法の提供にある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、半導体素材としてのシリコン結晶の、バンドギャップを大きくできる可能性のあるシリコンクラストレート結晶を、実際の素子に活用できる材料とすべく種々検討をおこなった。はじめに、他の元素を包接しないシリコンのみで構成された、 Si_{46} または Si_{136} を単位格子とする結晶について、分子動力学法と呼ばれるシミュレーション計算をおこなった。

【0013】結晶を構成するSiの凝集エネルギーを求めてみた結果、ダイヤモンド結晶構造の場合に比較して、それぞれ Si_{46} では約0.06eV、 Si_{136} では約0.04eV大きいだけであった。一方、アモルファスシリコンについて同様に凝集エネルギーを推測してみると、ダイヤモンド結晶構造の場合に比較し、0.3eV大きいことがわかった。このことからは、クラスレート結晶構造はアモルファスよりもエネルギー的に遙かに安定であり、アモルファスとクラスレート結晶とが相接して共存しているとき適度に加熱をおこなえば、アモルファスシリコンはエピタキシャルにクラスレート結晶構造へ変換される可能性があると推測された。そこで、すでにその製造方法が知られている $Ba_8Ag_ySi_{46-y}$ のクラスレート化合物の薄層を基にして、アモルファスシリコンをクラスレート結晶に変える方法を試みた。

【0014】アーク溶解法にて溶製した $Ba-Ag-Si$ 合金をターゲットとし、レーザーアブレーション法にて、半導体基板に用いられるシリコンウェーハの上に薄膜を形成させた。この場合、ターゲットとなる合金組成を選定し、できるだけ高真空中にして成膜をおこなえば、 $Ba_8Ag_ySi_{46-y}$ のシリコンクラスレート化合物の結晶膜が得られることが確認できた。この膜の上にアモルファスシリコン層を低温度で成膜し、高温に加熱した結果、 Si のみからなる他元素を含まない、 Si_{46} および Si_{136} からなる多結晶のクラスレート結晶が得られることが見出されたのである。このように、基になる種結晶の結晶構造が Si_{46} 型のみであるにも関わらず、それから形成されるクラスレートシリコン結晶が、 Si_{46} と Si_{136} との混合した結晶構造になる理由は明らかではない。しかし5員環に一部6員環が加わった Si_{46} と Si_{136} とはその構造はきわめて類似しており、エピタキシャル成長の過程の成長核同士の相互作用により、両者が混合した構造の方がより安定であるため、このような結果になったものと思われる。また、一旦形成されたシリコンクラスレート結晶の上に、さらにアモルファスシリコン層を成膜し加熱すれば、そのシリコン層も同様なシリコンクラスレート結晶となることも確かめられた。

【0015】以上のようにして、他元素を含まないシリコンのみのクラスレート結晶を得ることができた。そこで、この結晶を安定して得るための、種結晶膜となるクラスレート化合物膜を製造するレーザーアブレーションのターゲット用合金の組成範囲、種結晶膜上へのアモルファスシリコンの成膜方法およびその条件、エピタキシャル成長させるための加熱条件、等についてさらに種々検討を行った。それらの結果に基づき、製造条件を明らかにして本発明を完成させた。本発明の要旨は次の通りである。

【0016】(I) シリコン原子の包接格子である Si_{20} と Si_{24} とで構成される Si_{46} の単位結晶格子と、同じ

く包接格子である Si_{20} と Si_{28} とで構成される Si_{136} の単位結晶格子とが混在した、シリコン原子のみからなる複合結晶構造のシリコン材料。

【0017】(2) シリコンのクラスレート結晶の上にアモルファスシリコン層を形成させ、これを加熱してエピタキシャル成長させることを特徴とする上記(1)の複合結晶構造のシリコン材料の製造方法。

【0018】(3) $\text{Ba}_x\text{R}_y\text{Si}_{46-y}$ (ここで、 $x=1 \sim 8$ 、 $y=1 \sim 6$ 、RはAgまたはAu) のクラスレート化合物結晶、またはシリコン原子のみからなるクラスレート結晶の上に、450°C以下の温度にてイオンビームスパッタリング法でアモルファスシリコンを成膜しした後、真空または不活性雰囲気中にて、500~1200°Cの温度に加熱してエピタキシャル成長させることを特徴とする上記(2)の複合結晶構造のシリコン材料の製造方法。

【0019】

【発明の実施の形態】従来のシリコンクラスレート化合物結晶は、シリコンの包接格子の中に、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属、あるいはその他の原子が包接されたものである。これに対し本発明のシリコンクラスレート結晶は、これらの包接された原子は無く、シリコンの包接格子のみからなる Si_{46} と Si_{136} の単位格子が混在した複合構造の結晶である。ただし、この複合構造の結晶は他の原子を包接したクラスレート化合物から成長させるので、これらシリコンのみからなるクラスレート結晶に、他の原子を包接するクラスレート化合物結晶が密着して存在していてもかまわない。

【0020】このシリコンのみからなるクラスレート結晶は、 Si_{46} と Si_{136} の単位格子が混在した複合構造の結晶であるが、バンドギャップは1.8~1.9eV、と従来のダイヤモンド型結晶構造のシリコンよりも遙かに高い値となる。また、通常のシリコン単結晶と同様に、拡散やイオン注入等の手法により3族または5族の元素をドーピングし、半導体として使用することができる。

【0021】シリコンのみからなるクラスレート結晶は、 $\text{Ba}_x\text{R}_y\text{Si}_{46-y}$ の形のクラスレート化合物を種結晶とし、その結晶からシリコンのみをエピタキシャル成長させて作製する。この組成式のxは1~8、yは1~6とし、RはAgまたはAuであることとする。xまたはyの値を、1~8または1~6と限定するのは、この範囲を逸脱する値にすると、種結晶となるクラスレート化合物結晶が得られなくなるからである。RはAgまたはAuとする。これらの元素とすることによって、安定した種結晶を得ることができる。

【0022】シリコンのみからなるクラスレート結晶の製造方法は、平板状の場合を例に取れば次のようになる。用いる基板は、LSIなどに用いられるシリコンウェーハがよく、ガラス製やセラミック製なども利用できる。まず、クラスレート化合物結晶の原料にするBa、Ag、AuおよびSiを所要組成に配合し、アーク溶解

法等にて合金を溶融作製する。この合金をターゲットに用い、高真空中にて基板を600~800°Cに加熱し、レーザーアブレーション法にて基板上に薄膜を蒸着させれば、クラスレート化合物結晶が形成される。この場合、安定してクラスレート化合物を形成させるには、成膜時の雰囲気をできるだけ高真空中とするのが望ましく、 10^{-6}Torr 以下の圧力にまで真空排気しつつおこなうのがよい。

【0023】得られた膜がクラスレート化合物結晶であることを確認後、アモルファスシリコンをその上に形成させる。この種結晶膜の上に SiH_4 を原料ガスとして、CVD法により気相から直接エピタキシャル成長させても、クラスレート結晶を得ることができるが、ダイヤモンド型結晶構造のシリコンが発生しやすく、これが多く混在してくるので、一旦アモルファスシリコンを積層させ、それを加熱して成長させる方がよい。アモルファスシリコンは、種結晶膜を形成させた基板の温度を、450°C以下、望ましくは100°C以下のできれば室温程度とし、スパッタリング法で成膜する。その場合、基板温度が上昇すると結晶化しダイヤモンド型結晶構造になるので、温度の上昇し難いイオンビームスパッタリング法がよい。アモルファスシリコンを成膜後、 10^{-5}Torr 以下の圧力の真空中、または99.95%以上、露点-45°C以下の高純アルゴンなどの不活性ガス中にて、500~1200°Cの範囲の温度に加熱して、エピタキシャル成長によりクラスレート結晶とする。真空または高純不活性雰囲気とするのは、わずかな酸化が、エピタキシャル成長を阻害することがあるからで、酸化を十分に防止するためである。加熱温度は、500°Cを下回るとエピタキシャル成長の速度が著しく遅くなり、長時間を要するようになる。また1200°Cを超えると、ダイヤモンド型の結晶構造になりやすい。

【0024】

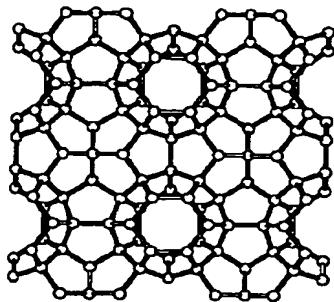
【実施例】アーク溶解法により、 $\text{Ba}_8\text{Ag}_2\text{Si}_{44}$ の組成の合金を溶製した。この合金をターゲットに用い、Siの(001)基板の上に、レーザーアブレーション法にて薄膜を形成させた。その場合、到達真空度を 10^{-9}Torr 、基板の加熱温度650°C、レーザー源はArF(波長193nm)、パルス幅20ns、レーザエネルギー範囲60~100mJとして、30分間成膜をおこなった。

【0025】得られた膜のX線回折による解析の結果、 $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Si}_{46-y}$ の化合物クラスレートの多結晶膜であることが確認された。この多結晶膜を形成させた基板の上に、イオンビームスパッタリング法によりシリコンを成膜した。成膜条件は、イオンにArを用い、基板の温度を室温に維持し、真空度を $5 \times 10^{-8}\text{Torr}$ とし、加速電圧300V、電流60mAで成膜時間2時間とした。成膜後 10^{-6}Torr 以下の真空中で650°C、3時間の加熱をおこなった。この膜の厚さは1μmであった。X線による結晶構造解析の結果、成膜直後はアモルファスシリコンであったが、加熱後はアモルファスシリコンに対応する回折パタ

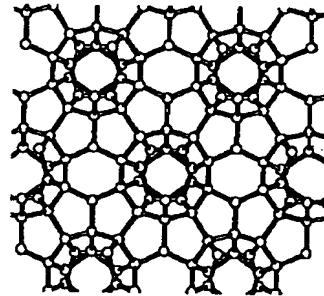
ーンは消失し、 Si_{46} と Si_{136} の混在した結晶構造のシリコンクラストレート結晶であることがわかった。

【0026】次に、この厚さ $1\mu\text{m}$ のシリコンクラストレート結晶膜が形成された基板を用い、その上へさらに上記と全く同じ条件にて、イオンビームスパッタリング法によりアモルファスシリコンを成膜し、真空中での 650°C 、3時間加熱するという操作を繰り返して、合計のシリコン膜厚を $2\mu\text{m}$ とした。こようにして得られた膜についてX線解析をおこなった結果、膜全体が Si_{46} と Si_{136} の結晶構造の混在したシリコンクラストレート結晶であることが確認できた。さらに紫外線光電子分光により測定した結果では、バンドギャップは 1.85eV であった。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 米村 光治

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号住友金属工業
株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 沢崎 立雄

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号住友金属工業
株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 柴垣 茂樹

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号住友金属工業
株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 白川 義徳

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号住友金属工業
株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 池田 直紀

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号住友金属工業
株式会社エレクトロニクス技術研究所内

F ターム(参考) 4C072 AA01 AA20 BB09 FF09 GG01

GG03 HH01 HH02 NN11 NN24

UU01

4G077 AA03 BA04 DA03 DA11 DA15

ED01 HA06

4K029 AA06 BA35 BB02 CA08

THIS PAGE BLANK (USPTO)